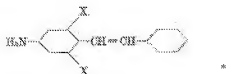


CH 332480

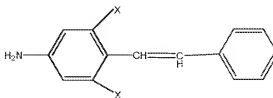
Page 18, lines 27-49

Translated by the McElroy Translation CompanyClaim

A method of producing novel fluorescent monotriazole compounds, characterized in that a diazotized 4-aminostilbene compound of the formula



which, in the X positions, is free from sulfonic acid groups but which, in at least one of the benzene residues, contains a substituent, is combined with an optionally substituted aminonaphthalene, which couples in the adjacent position to the amino group, to form the o-amino azo dye which is subsequently oxidized to obtain the analogous 1,2,3-triazole compound, with the components being selected to ensure that the aromatic moieties do not contain any chromogenic and bathochromic substituents, but together contain one to four acidically dissociating and, under salt formation, water-solubilizing groups.



* Applicants presume this chemical structure should be



SCHWEIZERISCHE EIGENOSCHMISCHSCHAFT
EIGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT

Vorläufige am 21. Oktober 1928

Klasse 36p

Dr. Reinhard Zweidler, Basel, und Dr. Ernst Kellar, Birmingen,
sind als Erfinder genannt worden

HAUPTPATENT

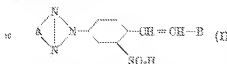
J. R. Geigy AG, Basel

Gesamt eingereicht: 28. August 1926, 20 Uhr — Patent eingetragen: 18. September 1928



Verfahren zur Herstellung fluoreszierender Monokisazolverbindungen

In der Schweizer Patentschrift Nr. 306557 sind 2-(8-Äthyl-4th)-(naphtho-1,2,3-trienyl)-Verbindungen der allgemeinen Formel I beschrieben, die sich in der Form ihrer wasserlöslichen Salze als optische Aufhellungsmittel für Öllampen eignen, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.



In dieser Formel bedeuten A einen an benachbarten $\alpha\beta$ -Stellungen mit dem Triazolring verbundenen Naphthalinrest, der unter Ausschluss von farberzeugenden Substituenten, nämlich chromophoren und auxochromen Gruppen, noch beliebig weitersubstituiert sein kann, und B einen Benzolrest, der keine auxochromen Substituenten, d. h. weder auxochrome und chromophore Gruppen, noch stark protisierende Acylamino- und Triazinylamino-Gruppen, insbesondere in α - oder β -Stellung zur Äthylengruppe, enthalten darf, im übrigen aber ebenfalls noch weitere färbliche Substituenten enthalten kann. Unter auxochromen und chromophoren Gruppen sind dabei hier wie auch im folgenden die klassischen Substituenten der Nitrobenzyltheorie verstanden, beispielsweise die aromatisch gebundene Hydroxyl-, Amino-, Alkyl-, Dialkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder Arylamino-Gruppe bzw. die

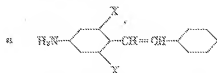
Nitro- oder die Arylesoxygruppe. Im Naphthalin- und Mäthenrest zulässige Substituenten sind beispielsweise die Alkyl-, Alkoxy-, Cyano-, Carboxyl-, Sulfonamido-Gruppen sowie die Halogen-.

Bei der Weiterverarbeitung des Erfindungsgegenstandes wurde nun gefunden, dass man ebenfalls wertvolle optische Aufhellungsmittel für Textilfärbem oder Papier erhält, wenn man unter Einhaltung der imgeteilten beschreibenden Bedingungen bezüglich der auxochromen und chromophoren, der Acylamino- und Triazinylamino-Gruppen der allgemeinen Formel I gewisse Verbindungen herstellt, worin der substituierte Benzolring verändert ist.

Die Veränderung kann darin bestehen, dass diese Sulfonamido-Gruppe abgewandelt, beispielsweise durch eine Sulfonamido-Gruppe, die Sulfonamido-Gruppe, eine am Stickstoffatom aliphatisch, arylaliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch substituierte oder eine am Stickstoff atomisierte Sulfonamido-Gruppe ersetzt ist. Sie kann ferner darin bestehen, dass diese Sulfonamido-Gruppe durch einen andern Substituenten ersetzt ist, vorzugsweise einen elektrophilen Substituenten, wie beispielsweise die Carboxyl-, die Cyano-, eine Alkyl- oder Arylesoxygruppe oder gegebenenfalls auch durch ein Halogenatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe. Sie kann unter bestimmten Bedingungen auch darin be-

sehen, daß ein zur Äthylendickbindung
o-ständigen Substituent fehlt. Ein kann schließ-
lich darin bestehen, daß mehrere von der Sul-
fonsäuregruppe verschiedene zulässige Sub-
stituenten vorhanden sind, wovon mindestens
einer und vorzugsweise zwei in o-Stellung zur
Äthylendickbindung. Sofern der mit dem Triazol-
ring verbundene Benzolring keinen zur Äthyl-
endbindung o-ständigen Substituenten auf-
weist, ist es Bedingung, daß der Benzolring B
zweckmäßig substituiert ist. Er muß in die-
sem Fall entweder einerseits in o-Stellung zur
Äthylendickbindung einen Substituenten enthalten,
vorzugsweise einen elektrischen Substituen-
ten, wie beispielsweise die Sulfonsäuregruppe,
die Carboxyl- oder die Cyanogruppe, oder ein
Halogenatom, oder dann in p-Stellung zur
Äthylendickbindung vorzugsweise negativ
substituiert sein, insbesondere durch eine ge-
eignete Sulfonsäuregruppe
oder eine Alkyl- oder Arylsulfonylgruppe. Die
Bedeutung dieser Substitution des Stilben-
restes ergibt aus der Tatsache, daß ähnliche
2-Stilblyl-naphthyltriazolverbindungen mit an-
substituiertem Stilbenrest keine oder doch eine
für praktische Zwecke ungenügende, sehr ge-
ringe Phosphoreszenz aufweisen.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein
Verfahren zur Herstellung neuer fluoreszenz-
förmiger Monotriazolverbindungen, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man eine diazierte 4-
Aminostilbenverbindung der Formel



welche in den Stellungen X von Sulfonsäure-
gruppen frei ist, aber in mindestens einem der
o-Positionen einen Substituenten enthält, mit
einem in Nachstellung zur Aminogruppe
kryoprodukt, gegebenenfalls substituierten
Aminophthalin zum o-Aminonaphthyltriazol
verknüpft und diesen zur entsprechend 1,2,3-
Triazolverbindung oxidiert, wobei man die
Komponenten so wählt, daß die aromatischen
Reste keine Farbveränderungen und Farbver-
änderungen hervorrufen.

enden Substituenten, zusammen jedoch ein-
fach vier einer diazotierbaren, unter Solbi-
lisation wasserlöslich machende Gruppen ent-
halten.

Als saure diazotierende, unter Solbi-
lisation wasserlöslich machende Gruppen kom-
men vorzugsweise die Sulfonsäuregruppe und
die Carboxylgruppe in Betracht, gegebenen-
falls auch noch am Stickstoff acylierte Sul-
fonsäuregruppen, wie beispielsweise eine Sulfon-
säurealkylsulfonid-, eine Sulfonsäure-arylsul-
fonyl-, eine Sulfonsäure-alkylsulfonyl- oder eine
Sulfonsäure-arylsulfonylgruppe. Es können zu-
gleich verschiedene Arten von sauren, wasser-
löslich machenden Gruppen vorhanden sein,
und diese können sich entweder nur im Nahe-
thaltnis oder nur im Säurerest oder in be-
iden Fällen zugleich befinden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren betrach-
tete 4-Aminostilbenverbindungen sind be-
sonders nach folgenden Methoden erhalt-
lich:

a) Durch Kondensation von 4-Nitrotoluo-
lverbindungen, welche in 2-Stellung einen elek-
trischen Substituenten enthalten, beispiels-
weise eine Sulfonsäurearylsulfonyl-, eine Sulfon-
säureamid-, eine Cyan- oder eine Carboxylgruppe, mit
Benzaldehyd und seinen kondensationsfähigen
Additionshen in Gegenwart von Piperidin
nach der Methode von Thiele, wobei der Benz-
aldehyd beispielsweise durch Alkyl-, Alkoxyl-,
Sulfonsäureamid-, Alkylsulfonyl-, Sulfonsäure-
arylsulfonyl- und durch Halogen ring-
substituiert sein kann;

b) durch Reduktion der o-Nitro- zur
Aminogruppe in den nach Thiele aus 2,4-
Dinitrotoluen und gegebenenfalls ringsub-
stituierten Benzaldehyden besonders leicht er-
hältlichen 4,4-Dinitrostilbenen, Diazotierung
der Aminogruppe und Verknüpfung der Diazo-
gruppe in niedrigen Alkoholen oder nach Sän-
dage in Gegenwart von Kupferacetat und
Reduktion des p-Nitro- zur Aminogruppe;

c) aus gegebenenfalls wasserlöslich, diazierten
p-Nitrobenzolen und gegebenenfalls ring-
substituierten Zinnäuren nach der Me-
thode von Meerwein und Reduktion der Nitro-

a) durch Kondensations- von gesättigten substituierten Aldehyden und Phenylglyoxalen nach Perkin unter Kohlendioxidabsorption wobei die eine Komponente in β -Stellung zum Kondensierenden Substituenten einen in eine primäre Aminogruppe umwandelbare Substituenten, beispielsweise eine Nitro- oder eine Acetylaminogruppe, enthalten und in geeigneter Stellung ein weiterer sattdiger Substituent vorhanden sein muß.

Wie aus dem oben Gesagten hervorgeht können die erfindungsgemäß verwendbaren 4-Aminostilbenverbindungen und folglich die erfindungsgemäßen 2-Stilbinylnaphtharinsäureverbindungen im Stilbenstilbene folgende add. von Substanzen entstehen:

b) Alkylgruppen, vorzugsweise Methoxy- oder Äthoxygruppen, gegebenenfalls auch Propoxy-, Butoxy-, Benzyloxy- oder Phenoxygruppen.

d) Carboxy- und Cyangruppen, gegebenenfalls auch weiter abgewandelte Carboxygruppen, beispielsweise Carbonsäureamid- oder Carbonsäureanhydridgruppen.

Sulfonsäureamidgruppen, teilsweise
die Sulfonsäureamid-, methylanid-, Äthyl-
amid-, n-Äthylanid-, dimethylanid- oder di-
äthylanidgruppe, die Sulfonsäurephenylanid-,
N-methyl- oder N-äthylphenylanidgruppe, n-
die Sulfonsäurepiperidyl- oder morpholyl-
gruppe.

$$\cdots \text{SO}_2 \cdots \text{NH} \cdots \text{SO}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdots$$

f) Sulfongruppen, vorzugsweise Alkylsulfon-, aber auch Arylsulfongruppen, wie beispielsweise die Methyl-, Äthyl-, Vinyl-, n-Butylsulfongruppe, die p-Tolyl-, 2,4- oder 2,4,6-Triylsulfongruppe.

Die genannten δ -Amidostellenverbindungen können zur Herstellung der gefüllten- gemäß verwendet. Diacetoxyverbindungen je nach Substitution entweder indirekt, Harzotet werden durch Autopolymerisation einer Natrium- triethoxyhaltenden Lösung der wasserlöslichen Alkylsilane auf beide Mineralisatoren oder direkt in Gegenwart von weiteren organischen oder anorganischen Lösungsmitteln und Mineralisatoren mit Alkalimetallen oder Nitroxydhydroxyd. Als inerte Lösungsmittel kommen

niedere Alkohole, Fettsäuren oder Ketone oder konzentrierte Schwefelsäure in Betracht.

Als Kuppplungskomponenten sind die im Schweizer Patent Nr. 365533 beschriebenen verwendbar, nämlich in 1-Stellung kuppelnde 2-Aminonaphthalinverbindungen, wie 2-Naphthylamin und vorzugsweise dessen Sulfonyl-Verbindungen, gegebenenfalls auch die Carbon- und die sulfonierten Carbonatoren, ferner die in 2-Stellung kuppelnden 1-Aminonaphthalinverbindungen mit basierter oder halbasierter 4-Stellung, insbesondere die entsprechenden Sulfonyl-Verbindungen. Als weitere in Naphthalinrest anhängige Substituenten kommen Halogene, Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Acylamino- und Sulfonylsulfonylgruppen in Betracht.

Die Kuppplung wird mit Vorteil in schwach-saurem Mittel durchgeführt, wobei die Komponenten so zu wählen sind, daß im Endprodukt mindestens eine saure, unter Salzabgabe wasserlöslich machende Gruppe vorhanden ist.

Die Oxidation der o-Aminosulfonstoffs zur 1,2,3-Fiazolverbindung kann ebenfalls nach bereits bekannten, im Schweizer Patent Nr. 365533 ausführlicher beschriebenen Methoden, entweder mit Alkalihydroxyden oder mit Kupfriternachmittels und Luft in wässriger oder wässrig-pyridinisches Lösung erfolgen.

Die rohen 2-Stilbylriazolverbindungen können gereinigt werden, indem man sie mit Reduktionsmitteln wie Alkalihydrosulfid behandelt oder gegebenenfalls mit Alkalischmelzen

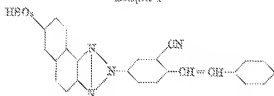
entkuppert und schließlich aus Wasser oder organisch-wässrigen Lösungsmittelgemischen umkristallisiert.

Die neuen 2-Stilbylnaphthalinverbindungen stellen in der Form ihrer Alkalischeit hellgelbe Pulver dar, die sich in Wasser je nach Zusammensetzung mehr oder weniger leicht zu praktisch farblosen, im ultravioletten Licht violettlichen bis grünlichen fluoreszierenden Lösungen auflösen und in Abhängigkeit von ihrer Substitution eine mehr oder weniger große Affinität zu Cellulose, Superpolyamid- und Superpolyurethanfasern besitzen, welchen, wie schon in sehr geringen, üblichen Konzentrationen einen weißeren Aspekt im Tageslicht verleihen, der durch eine bemerkenswerdige Resistenz gegenüber Oxidationsmitteln, wie sie beispielsweise in der chemischen Bleiche von Cellulosefasern üblich sind, ausgezeichnet ist.

Die neuen 2-Stilbylnaphthalinverbindungen können Seife oder synthetischen Waschmitteln einverleibt, in Wasch- oder Spülflüssigkeiten oder auch in hypochloritartigen chemischen Bleichmitteln verwendet werden, da sie durch gute Chlorbeständigkeit ausgezeichnet sind.

In den folgenden Beispielen werden die Teile, sofern nichts anderes vermerkt ist, als Gewichtsteile verstanden und die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben. Gewichtsteile stehen zu Volumteilen im gleichen Verhältnis wie Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1



25,0 Teile 4-Amino-2-cyano-äthylbenzol in 300 Teilen 30-%iger Essigsäure mit 25 Teilen konzentrierter Salzsäure gelöst, mit 150 Teilen Wasser versetzt und bei einer Temperatur von 5–8° mit einer wässrigen Lösung von 6,9 Teilen Natriummetall diazotiert. Die schatzene

Diazoverbindung wird hierauf mit einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes von 23,3 Teilen 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure und 25 Teilen kristallisiertes Natriumacetat vermischt. Nach heftiger Kuppplung wird der Farbstoff ausgefärbt und abfiltriert. Der flüssige

o-Aminosulfonsäure wird unter Zugabe einer wässrigen Lösung von 8 Teilen Natriumhydroxyd in 500 Teilen Pyridin warm gelöst und hierauf bei einer Temperatur von 38—45° innerhalb ½ Stunde 150 Teile einer etwa 17%igen Natriumhypochloritlösung zugegeben. Man steigert die Temperatur langsam auf 70—80° und führt die zum vollständigen Verbrauch des Farbstoffes aus. Hierauf wird das Pyridin mit Wasserdampf abdestilliert, wobei zu Beginn der Wasserdampfdestillation schwerere Oxidationsprodukte durch Zugabe von 3—5 Teilen Natriumhydroxyd zerstört werden. Die ausgeschiedene Triazolverbindung wird von der Mutterlauge abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält das Natriumsalz der 2-(2'-Cyan-äthyl-1'')-(maphtho-1'')-4,5)-1,2,3-triazol-6'-sulfonsäure als gelblichweißes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Das Produkt ist ein wertvolles Aufhellungsmittel für Cellulosefasern, lineare Polyamidfasern wie Nylon usw. sowie für Seiden und synthetische Waschmittel. Es verleiht diesen mehr oder weniger weissen Trägern eine reine blauschleimige Weißfärbung. Es ist gut licht- und chlorstark und kann ohne Verlust an optischer Wirkung in Färbefehlbehandlungsflozzes verwendet werden, welche aktives Chlor enthalten. Auch die

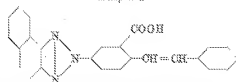
Nachbehandlung der damit aufgetriebenen Textilfasern mit üblichem aktives Chlor enthaltenden Bleichbädern beeinträchtigt die Weißfärbung nicht.

Wenden im obigen Beispiel anstelle der 2-Amino-maphthalin-6-sulfonsäure 50,5 Teile 2-Amino-maphthalin-5,7-disulfonsäure verwendet und hier so erhaltene o-Aminosulfonsäure in wässrige Lösung mit einer Natriumhypochloritlösung zur Triazolverbindung oxydirt, so erhält man das Natriumsalz der 2-(2'-Cyan-äthyl-1'')-(maphtho-1'')-4,5)-1,2,3-triazol-5',7'-disulfonsäure als gelbliches, mäßig wasserlösliches Pulver. Das Produkt stellt ein wertvolles Aufhellungsmittel für Cellulosefasern sowie für Seiden und synthetische Waschmittel dar.

Das im obigen Beispiel verwendete 4-Amino-2-cyan-äthyl-äther wird auf folgende Weise dargestellt:

50 Teile 4-Nitro-2-cyan-äthyl-äther (beschrieben nach Ullmann, B. 41, 2265) werden mit 30 Teilen angetrockneten Gultenbenzol in einem Gemisch von Äthylmagnesiumbromid und Wasser reduziert. Man erhält das 4-Amino-2-cyan-äthyl-äther als hellgelbliches Pulver. Es zeigt aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 125—127°.

Beispiel 2



In 250 Teilen 50%iger Rechsäure werden 23,5 Teile 4-Amino-äthyl-2-carboxy-äther gelöst. 25 Teile konzentrierte Salzsäure und 150 Teile Eis zugeben und bei einer Temperatur von 5—8° mit einer wässrigen Lösung von 0,9 Teilen Natriumnitrit diazotiert. Zur gas gehalten Diazoverbindung läßt man eine 49 bis 85° warme Lösung von 14,5 Teilen 2-Amino-maphthalin und 10 Teilen konzentrierter Salzsäure in 200 Teilen Wasser salzsaufen. Hierauf wird bei einer Temperatur von 15—18° eine

wässrige Lösung von 49 Teilen kristallisiertem Natriumnitrat so zugegeben, daß sich die Reaktion der Kupplung immer im schwach unzureichenden Gebiet befindet. Man isoliert das o-Aminosulfonsäure, löst ihn bei einer Temperatur von 60—65° in Pyridin, gibt eine Mischung von 80 Teilen kristallisiertem Kupfersulfat in 350 Teilen Wasser und 120 Teilen konzentrierten Ammoniak zu und verrührt bei einer Temperatur von 80—85° bis zur vollständigen Oxydation des Farbstoffes. Nach

den Rückstand wird unter Zugabe von Kochsalz die wässrige, kupferhaltige Schicht vom Pyridin abgetrennt, die pyridinische Schicht mehrfach mit ammoniakhaltiger Kochsalzlösung gewaschen und anschließend unter Zugabe von 14 Teilen Natriumhydroxyd und 2–5 Teilen Natriumcyanid mit dem Pyridin mit Wasserdampf abdestilliert. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt in heissem, wässrigem Äthylenglykoldimethyläther gelöst, unter Zugabe von etwas Tierkohle heiß filtriert und das Filtrat in das 4–5fache Volumen einer etwa 10%igen Kochsalzlösung gegeben. Das ausgeschiedene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält das Natriumsalz der 2-(Stilb-4'')-(naphtho-1',5',4,6)-1,3,3-triazol-2''-carbonsäure als gelbliches, in Wasser schwer lösliches Pulver. Das Produkt ist ein wertvolles Aufhellungsmittel für Cellulose, unsere Polyamidseiden, Kunststoffe, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Copolymere usw. Die damit erzeugte Aufhellung zeichnet sich durch gute Behaltbarkeit, insbesondere eine gute Chlorbeständigkeit, aus. Auch Celluloseacetate, welche durch Behandlung mit

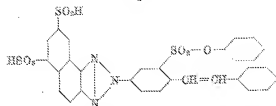
einer Bleichendispersio des neuen Produktes aufgehellt, können die Verbindung den organischen Lösungsmitteln zugesetzt werden, welche zur chemischen Keilung von Textilfasern benutzt werden. Die damit gereinigten Textilfasern weisen ein weisses Aussehen auf.

Eine auf Cellulosefasern ebenfalls optisch wirksame Verbindung wird erhalten, wenn man das 2-Amino-naphthalin durch 22,3 Teile 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure versetzt. Durch Oxidation des erhaltenen o-Aminoazofarbstoffes erhält man das Diamtriumsalz der 2-(Stilb-4'')-(naphtho-1',5',4,6)-1,3,3-triazol-2''-carbonsäure-6'-sulfonsäure als gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver.

Die im obigen Beispiel genannte 4-Aminostilben-2-carbonsäure wird auf folgende Art erhalten:

27 Teile 4-Aminostilben-2-carbonsäure (entsprechend nach Pfeiffer, D. 44, 1119) werden mit 20 Teilen angesäuerten Gussolenspiritus in einem Gemisch von Äthylenglykoldimethyläther und Wasser reduziert. Man erhält die 4-Aminostilben-2-carbonsäure als bläulich-braunes Pulver.

Beispiel 3



35,1 Teile 4-Amino-stilben-2-sulfonsäurephenylester werden in 120 Teilen Eisessig unter Zugabe von 25 Teilen konzentrierter Salzsäure gelöst und nach der weiteren Zugabe von 100 Teilen Eis bei einer Temperatur von 10–15° mit einer wässrigen Lösung von 0,9 Teilen Natriumazid diazotiert. Die Diazoverbindung wird mit einer wässrigen Lösung des Natriumazides von 20,2 Teilen 2-Amino-naphthalin-5,7-disulfonsäure und 25 Teilen kristallisiertem Natriumacetat versetzt. Als Lösungsmittel werden mit Vorteil noch

2–5% technisches Pyridin hinzugegeben. Nach beendeter Kupplung wird der o-Aminoazofarbstoff isoliert, anschließend in warmem Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 50 Teilen kristallisiertem Kupferpulver in 240 Teilen Wasser bei einer Temperatur von 60 bis 65° zum Triazid oxidiert. Nach beendeter Oxidation wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und 120 Teile konzentriertes Ammoniak zugesetzt. Anschließend werden, wie in Beispiel 2 beschrieben, aus der Kupfervase und hiervon das Pyridin abgetrennt. Man erhält

formamid oder Äthylenglykolmonomethyläther leicht löslich.

Durch Kuppelung der Diazoverbindung des 4-Aminostilbens-2-(1',3'-dimethylphenylsulfons) mit 39,3 Teilen 2-Aminonaphthalin-6,7-disulfonsäure und Oxidation des Verbindes zur Triazolverbindung stellt man das Diazotriazolsalz der 2-(3-äthyl-6'-isopropyl-4'-isopropyl-2'-triazol-2'')-(1,3-dimethylphenylsulfon)-2,7,7-disulfonsäure als gelbes, in Wasser unlösliches Pulver.

Die beiden letztgenannten Triazolverbindungen sind ebenfalls wertvolle Aufschüttungsmittel für lineare Polyamidfaser, wie Nylon usw. Die damit erhaltenen Aufschüttungseffekte zeichnen sich durch ihre vorzügliche Chlorbeständigkeit und eine gute Lichtechtheit aus.

In obigen Beispiel verwendeten Zwischensprodukte können auf folgende Weise erhalten werden:

22,8 Teile 4-Nitro-2-naphtholsulfonsäure-Natrium werden in 100 Teilen Toluol mit 12 Teilen Dimethylsulfoxid und 10 Teilen Magnesiumoxyd während 3-4 Stunden unter Rückfluß verdichtet. Das so erhaltene 4-Nitro-2-naphthol-2-methylsulfon ist ein weißes Pulver und zeigt aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 118-120°. 21,5 Teile dieses 4-Nitro-2-naphthol-2-methylsulfons werden mit 12 Teilen Benzaldehyd und 2 Teilen Piperidin bei einer Temperatur von 145-150° während 4 Stunden aus 4-Nitro-2-naphthol-2-methylsulfon kondensiert. Aus Benzol umkristallisiert stellt das Produkt ein

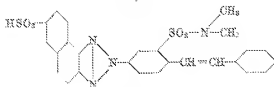
gelbes Pulver vom Schmelzpunkt 190-198° dar.

20,3 Teile dieses 4-Nitro-2-naphthol-2-methylsulfons werden nach dem Verfahren von Bechamp mit 30 Teilen angesäuerten Gutesamens in einem Gemisch von Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser reduziert. Man erhält das 4-Amino-2-naphthol-2-methylsulfon als orangefarbenes Pulver. Aus Alkohol umkristallisiert zeigt die Verbindung den Schmelzpunkt 131-133°.

Das 4-Amino-2-naphthol-2-(1',3'-dimethylphenylsulfon) wird wie folgt erhalten:

Man erwärmt 118 Teile 4-Nitro-2-naphthol-2-sulfonsäurechlorid mit 499 Teilen m-Xylol und 10 Teilen Ferrichlorid unter Rückfluß bis zur beendeten Schwefelsäurespaltung zum Sieden. Das überflüssige m-Xylol wird durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. 71 Teile des erhaltenen 4-Nitro-5,2',4'-trimethyl-1,1',1'-diphenylsulfons werden mit 25 Teilen Benzaldehyd unter Zugabe von 2 Teilen Piperidin zum 4-Nitro-2-naphthol-2-(1',3'-dimethylphenylsulfon) kondensiert. 29,3 Teile dieser Verbindung werden nach dem Verfahren von Bechamp mit 30 Teilen angesäuerten Gutesamens in einem Gemisch von Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser reduziert. Man erhält das 4-Amino-2-naphthol-2-(1',3'-dimethylphenylsulfon) als gelbliches Pulver; es zeigt aus einem Benzol-Benzol-Gemisch umkristallisiert, den Schmelzpunkt 135-140°.

Beispiel 5



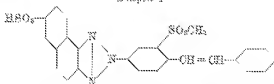
39,2 Teile 4-Amino-2-naphthol-2-sulfonsäure-Natrium werden mit 25 Teilen konzentrierter Salzsäure in 400 Teilen Benzol gelöst, 150 Teile Eis zugegeben und bei einer Temperatur von 10-12° mit einer wässrigen Lösung von 5,9 Teilen Natriumnitrit versetzt. Die

erhaltene Diazoverbindung wird hierauf mit einer wässrigen Lösung von 22,8 Teilen 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure, 4,0 Teilen Natriumhydroxyd und 55 Teilen kristallisiertem Natriumacetat versetzt. Nach beendeter Kuppelung wird der erhaltene o-Aminozarbin-

das Dinatriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1,2'-4,5)-1,2,3-triazol-5,7'-disulfonsäure als gelbes, in Wasser mäßig lösliches Pulver. Das Produkt stellt ein vorwiegend aufhellungswirksames für lineare Polyamidfasern, wie Nylon usw., dar und zeigt ähnliche Eigenschaften wie die in Beispiel 1 beschriebene Verbindung.

Darum obigen Beispiel verwendete 4-Amino-2-ethylbenzolsulfonsäure-phenylester wird auf folgende Weise erhalten:

Beispiel 4



27,8 Teile 4-Amino-2-ethylbenzolsulfon werden mit 25 Teilen konzentrierter Salzsäure in 200 Teilen Eisessig warm gelöst, 150—200 Teile NaOH und Wasser zugegeben und bei einer Temperatur von 10—15° mit einer wässrigen Lösung von 5,0 Teilen Natriumazid diazotiert. Man versetzt die Diazoverbindung mit einer wässrigen Lösung von 22,3 Teilen 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure, 4,0 Teilen Natriumhydroxyd und 35 Teilen kristallisiertem Natriumacetat. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff isoliert und gewaschen. Hierauf wird der feuchte o-Aminonaphthol in warmem Pyridin gelöst, ein Gemisch von 80 Teilen kristallisiertem Kupfersulfat in 240 Teilen Wasser und 120 Teilen Ammoniak zugegeben und bis zur vollständigen Oxidation des Farbstoffes bei Wasserbadtemperatur verfährt. Nach dem Erkalten wird unter Zugabe von Kohlen die wässrige, kupferhaltige Scheidung vom Pyridin abgetrennt, die pyridinische Schicht mehrfach mit ammoniakhaltiger Kochsalzlösung gewaschen und darauf unter Zugabe von 10 Teilen Natriumhydroxyd und 2—5 Teilen Natriumhydroxyd des Pyridins mit Wasserdampf abdestilliert. Das Kohlenprodukt zur weiteren Reinigung in heilem, wässrigen Dimethylformamid gelöst und unter Zugabe von etwas Tackohle nach filtriert. Das Filtrat wird in das 4-fache Volumen einer etwa 10%igen Kochsalzlösung gegeben.

35,1 Teile 4-Nitro-2-ethylbenzolsulfon-phenylester werden nach dem Verfahren von Beispiel 1 mit 80 Teilen angesäuerten Gießespeisen in einem Gemisch von Äthylglykolmonomethyläther und Wasser reduziert. Man erhält das 4-Aminostilben-2-sulfonsäure-phenylester als gelblichweiße Pulver. Das Produkt zeigt aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 121—123°.

Das ausgezeichnete Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält das Natriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1,2'-4,5)-1,2,3-triazol-5-sulfonsäure als ein gelbes in Wasser schwer, in Dimethylformamid oder Äthylglykolmonomethyläther leicht lösliches Pulver. Das Produkt kann zum Aufheben von linearen Polyamidfasern, wie Nylon, verwendet werden. Es hat wie die in Beispiel 1 beschriebene Verbindung vorzügliches Chlor- und sehr gut Lichtecht.

Das Produkt von ähnlichen Eigenschaften wird erhalten, wenn die 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure im obigen Beispiel durch 22,3 Teile 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure ersetzt wird. Das Natriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1,2'-4,5)-1,2,3-triazol-5-sulfonsäure wird als schwer wasserlösliches, gelbes Pulver erhalten.

Kreuzt man im obigen Beispiel das 4-Amino-2-ethylbenzolsulfon durch 35,0 Teile 4-Amino-2-ethylbenzolsulfon-phenylester und oxidiert den erhaltenen o-Aminonaphthol nach der oben beschriebenen Methode zur Triazol-Verbindung, so erhält man das Natriumsalz der 2-(Stilbyl-4'')-(naphtho-1,2'-4,5)-1,2,3-triazol-5-sulfonsäure-phenylester als gelbliches Pulver. Diese Verbindung ist in Wasser schwer, in Dimethyl-

stoff in warmem Pyridin gelöst und, wie in Beispiel 2 beschrieben, mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung zur Triazolverbindung oxidiert und anschließend gereinigt. Man erhält das Natriumsalz der 2-(Stilblyl-4'')-(naphtho-1',2',3',4,5)-1,2,3-triazol-4''-sulfonsäure-dimethylamid-6-sulfonsäure als in Wasser schwer lösliches, gelbliches Pulver. Das Produkt stellt ein wertvolles Aufschlammmittel für lineare Polysulfidfasern, wie Nylon, dar. Die mit dieser Verbindung erhaltene Aufschlammfaser zeichnen sich durch ihre ausgezeichnete Chloroelchtheit und eine sehr gute Lichtechtheit aus.

Ein Produkt von ganz ähnlichem Eigenschaften wird erhalten, wenn in obigem Beispiel die 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure durch 2,2 Teile 2-Amino-naphthalin-5-sulfonsäure ersetzt wird. Das Natriumsalz der 2-(Stilblyl-4'')-(naphtho-1',2',3',4,5)-1,2,3-triazol-4''-sulfonsäure-dimethylamid-6-sulfonsäure

wird als gelbliches, in Wasser schwer lösliches Pulver erhalten.

Das in obigem Beispiel verwendete 4-Aminostilben-2-sulfonsäuredimethylamid wird auf folgende Weise hergestellt:

33,4 Teile 4-Nitro-stilben-2-sulfonsäurechlorid werden in einer Emulsion in 160 Teilen einer etwa 25%igen wässrigen Dimethylaminlösung eingewogen und einige Stunden bei einer Temperatur von 0—5°, dann während 1 Stunde bei einer Temperatur von 60—65° vorrührt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gut gewaschen und der Niederschlag mit 30 Teilen (Methanol) und 5 Teilen Essigsäure in einem Gemisch von Äthyläthylcarbamomethyläther und Wasser reduziert. Man erhält das 4-Amino-stilben-2-sulfonsäure-dimethylamid als gelbliches Pulver. Es wird aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 134—136°.

Beispiel 6



33,95 Teile 4-Amino-2-chlorostilben-4''-sulfonsäure werden mit 3,0 Teilen Natriumhydrosyd in Wasser gelöst, 5,5 Teile Natriumnitrit zugegeben und bei einer Temperatur von 10—12° mit 25 Teilen konzentrierter Salzsäure indirekt diazotiert. Die Suspension der Diazoverbindung wird mit einer wässrigen Lösung von 14,3 Teilen 2-Amino-naphthalin und 10 Teilen konzentrierter Salzsäure bei einer Temperatur von 12—16° vereinigt und die minuscule Reaktion der Kupplung durch Zugabe einer wässrigen Lösung von 40 Teilen kristallisiertem Natriumacetat allmählich abgegruppert. Nach beendeter Kupplung wird der Fackstoff abfiltriert und gewaschen. Man lässt hierauf den feuchten o-Aminozotriazolfackstoff in heißem Pyridin und oxidiert ihn mit einer Mischung von 60 Teilen kristallisiertem Kupfersulfat in 240 Teilen Wasser und 120 Teilen konzentrierter Ammoniak bei

einer Temperatur von 80—90° zur Triazoverbindung. Man enkupfert und reinigt das Rohprodukt wie in Beispiel 2 beschrieben und trocknet es im Vakuum. Die 2-(4'-Chlorostilblyl-4'')-(naphtho-1',2',3',4,5)-1,2,3-triazol-4''-sulfonsäure stellt als Natriumsalz ein gelbes Pulver dar. Die Verbindung ist in Wasser schwer, in Dimethylcarbamid oder Äthyläthylcarbamomethyläther leicht löslich und stellt ein wertvolles Aufschlammmittel für lineare Polysulfidfasern, wie Nylon, dar. Die mit ihr behandelten Fasern zeigen eine reine Weißfärbung, welche gute Echtheiten, insbesondere eine vorzügliche Chloroelchtheit und eine gute Lichtechtheit, aufweist.

Ersetzt man im obigen Beispiel das 2-Aminonaphthalin durch 2,2 Teile 5-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure und oxidiert den erhaltenen o-Aminozotriazolfackstoff zur Triazoverbindung, so erhält man das Dinatriumsalz

der 2-(2'-Chloräthyl-4'')-(naphtha-1',2'-4,5-1,2,3-triazol-4'')-sulfonsäure als gelbliches, in Wasser gut lösliches Pulver.

Diese Verbindung stellt aus verdünnten wässrigen Lösungen auf Cellulosefasern und verleiht diesen im Tageslicht ein weißes Aussehen. Die damit erzielene Aufhellung zeichnet sich durch hervorragende Ökonomie aus und eine sehr gute Lichtechtheit aus.

Kreuzt man die 4-Amino-2-chlor-äthyl-sulfonsäure durch 22,65 Teile 4-Amino-2-chlor-äthyl-, koppelt die Diazoverbindung mit 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure und oxydiert den erhaltenen o-Aminazoarbstoff zum Natriumsalz der 2-(2'-Chloräthyl-4'')-(naphtha-1',2'-4,5-1,2,3-triazol-4'')-sulfonsäure, so erhält man ebenfalls ein wertvolles Aufhellungsmittel für lineare Polyamidfasern, wie Nylon.

Hervor man ferner die 4-Amino-2-äthyl-sulfonsäure durch 22,6 Teile 4-Amino-2-methoxy-äthyl-, koppelt deren Diazoverbindung mit 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure und oxydiert den erhaltenen o-Aminazoarbstoff zur entsprechenden Triazolverbindung, so erhält man das Natriumsalz der 2-(2'-Methoxy-äthyl-4'')-(naphtha-1',2'-4,5-1,2,3-triazol-4'')-sulfonsäure als gelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Das Produkt kann zum Aufheilen von linearen Polyamidfasern, wie Nylon, verwendet werden. Es verleiht den damit behandelten Fasern im Tageslicht ein weißeres Aussehen von grünlichblauer Nuance.

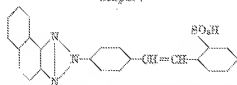
Die im obigen Beispiel verwendeten 4-Aminazoarbstoffverbindungen erhält man nach der Methode von Moerwan [Journ. für prakt. Chemie (2) 182, 256 (1899)] wie folgt:

a) Durch Umsetzung der Diazoverbindung von 17,3 Teilen 4-Nitro-2-chlor-1-amino-äthyl-sulfonsäure, 4 Teilen Natriumhydroxyd, 40 Teilen Natriumacetat und 10 Teilen kristallisiertem Kupfer-II-chlorid in 300 Teilen Wasser wird unter Stickstoff- und Kohlenstoffabspaltung die 4-Nitro-2-chlor-äthyl-sulfonsäure erhalten, welche man in wässriger Lösung mit Gaseisenspänen und Salzsäure zur 4-Amino-2-chlor-äthyl-sulfonsäure reduziert.

b) durch Umsetzung derselben Diazoverbindung mit einer Mischung der Lösungen von 14,8 Teilen Zinnchlorid in 500 Teilen Aceton und von 40 Teilen Natriumacetat und 10 Teilen Kupfer-II-chlorid in 300 Teilen Wasser erhält man das 4-Nitro-2-chlor-äthyl-sulfonsäure, das man in einem Gemisch von Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser mit Gaseisenspänen und Salzsäure zum 4-Amino-2-chlor-äthyl-sulfonsäure reduziert, welches als hellgelbes Pulver erhalten wird.

c) durch Umsetzung der Diazoverbindung von 15,8 Teilen 4-Nitro-2-methoxy-1-amino-äthyl-sulfonsäure mit 14,8 Teilen Zinnchlorid unter den a) b) angegebenen Bedingungen und Reduktion der Nitro zur Aminogruppe erhält man 4-Amino-2-methoxy-äthyl-sulfonsäure als hellgelbes Pulver.

Beispiel 7



27,5 Teile 4-Amino-äthyl-2'-sulfonsäure werden mit 4,0 Teilen Natriumhydroxyd in Wasser gelöst, 6,5 Teile Natriumacetat hinzugefügt und bei einer Temperatur von 10–15° mit 25 Teilen konzentrierter Salzsäure imitiert. Nach dem Erhitzen wird die erhaltene Diazoverbindung mit einer wässrigen Lösung von 14,8 Teilen 2-Amino-naphthalin und 10 Teilen konzentrierter Salzsäure bei einer Temperatur von 15–16° versetzt. Durch allmähliche Zugabe einer wässrigen Lösung von 40 Teilen kristallisiertem Natriumacetat wird die Reaktion der Kupplung schwach alkalisch gehalten. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff abfiltriert und gewaschen. Der erhaltene o-Amino-azobenzol wird nun bei einer Tem-

peratur von 15–16° versetzt. Durch allmähliche Zugabe einer wässrigen Lösung von 40 Teilen kristallisiertem Natriumacetat wird die Reaktion der Kupplung schwach alkalisch gehalten. Nach beendeter Kupplung wird der Farbstoff abfiltriert und gewaschen. Der erhaltene o-Amino-azobenzol wird nun bei einer Tem-

peratur von 90–95° in Pyridin gelöst, eine
 Abkühlung von 60 Teilen kristallisiertem Kupfer-
 ferrosulfat in 240 Teilen Wasser und 120 Teilen
 konzentriertem Ammoniak zugesetzt und im
 Wasserbad bis zur vollständigen Oxydation
 des Ferrosulfats erhitzt. Nach dem Abkühlen
 wird unter Zugabe von Kochsalz die käsige
 kupfermalachitartige Schicht von Pyridin abge-
 trennt, die pyridinische Schicht nachfolgend mit
 ammoniumsalzreicher Kochsalzlösung gewaschen
 und hierauf unter Zugabe von 10 Teilen Natrium-
 hydroxyd das Pyridin mit Wasserabschöpf ab-
 destilliert. Zur weiteren Reinigung wird das
 Kohlenprodukt in heißem, käsrigen Dimethyl-
 formamid gelöst und unter Zugabe von Tier-
 kohle heiß filtriert. Das Filtrat wird in das
 4–5fache Volumen einer etwa 10%igen Koch-
 salzlösung gegeben, das ausgefällene Pro-
 dukt abfiltriert, gewaschen und im Vakuum
 getrocknet. Das Natriumsalz der 2-(Bilhy-
 4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-sulfon-
 säure stellt ein gelbes, in Wasser schwer lös-
 liches Pulver dar. Die Verbindung ist ein
 wertvolles Aufhellungsmittel für Cellulose-
 fasern, lineare Polyamidfaser, wie Nylon, so-
 wie für Seifen und synthetische Waschmittel.
 Die damit erhaltenen Aufhellungseffekte zeich-
 nen sich durch eine vorzügliche Chlorbeständig-
 keit aus.

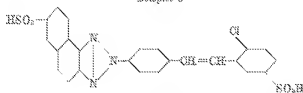
Ersetzt man im obigen Beispiel das 2-

Amino-naphthalin durch eine Lösung des Na-
 triummalates von 22,5 Teilen 2-Amino-naphtha-
 lin-6- bzw. -4-sulfonsäure und 25 Teilen kri-
 stallisiertem Natriumacetat und oxydirt hier-
 auf den erhaltenen o-Aminonaphthalin mit
 Diacrylnitril der 2-(5Bilhy-4'')-(naphtho-
 1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-S- bzw. -4-sulfon-
 säure, so erhält man Produkte von gleichfalls
 sehr wertvollen Eigenschaften. Diese Vorstuf-
 ungen sind gelbe, in Wasser leicht lösliche
 Pulver, ihre verdünnten Lösungen sind fast
 farblos. Sie stehen aus wässrigen Lösungen auf
 Cellulosefasern und versehen diesen im Tages-
 licht ein weisses Aussehen. Die erhaltenen
 Aufhellungseffekte zeichnen sich durch eine
 vorzügliche Chlorbeständigkeit und eine sehr gute
 Lichtechtheit aus.

Die in diesem Beispiel verwendete 4-
 Amino-stilben-2-sulfonsäure wird auf folgen-
 dem Weg erhalten:

16,2 Teile 4-Nitro-phenylacrylsäure, 18,6
 Teile 2-Sulfolobensäure und 5 Teile Piperi-
 din werden während 4 Stunden bei einer Tem-
 peratur von 150–160° kondensiert. Man er-
 hält die 4-Nitro-stilben-2-sulfonsäure als gelb-
 liches Pulver. 33,5 Teile 4-Nitro-stilben-2-
 sulfonsäure werden nach dem Verfahren von
 Böhmig in Wasser mit 20 Teilen angelutetem
 Sulfolobensäuren reduziert. Die 4-Amino-stil-
 ben-2-sulfonsäure wird als bläulichgelber Pul-
 ver erhalten.

Beispiel 5



33,95 Teile 4-Amino-2'-chlor-stilben-5-sul-
 fonsäure werden mit 4,6 Teilen Natrium-
 hydroxyd in Wasser gelöst, 6,9 Teile Natrium-
 nitril angegeben und bei einer Temperatur
 von 10–12° mit 25 Teilen konzentrierter Salz-
 säure indirekt diazotiert. Die so erhaltene Di-
 azosuspension wird mit einer wässrigen Lösung
 von 22,5 Teilen 2-Amino-naphthalin-6-sulfon-
 säure, 4,0 Teilen Natriumhydroxyd und 25
 Teilen kristallisiertem Natriumacetat bei einer
 Temperatur von 12–15° vereinigt. Nach be-
 endeter Kupplung wird der o-Aminonaphtha-
 lin abfiltriert und gewaschen. Hierauf wird
 der Farbstoff, wie in Beispiel 7 beschrieben,
 in heißem Pyridin gelöst, mit einem Gemisch
 von 60 Teilen kristallisiertem Kupfersulfat in

210 Teilen Wasser und 120 Teilen konzentriertem Ammoniak bei einer Temperatur von 90—95° zur Tetrazolverbindung oxydirt und anschließend ankuhpt und gereinigt. Das Di-nitrobenzol der 2-(2"-Chlor-äthyl-4")-(naphthalin-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-5"-yl-sulfonsäure stellt ein in Wasser gut lösliches, gelbliches Pulver dar. Die Verbindung zersetzt sich beim Verdünnen, wässrigen Lösungen auf Cellulosefasern und verleiht ihnen ein weißes Aussehen im Tageslicht. Die so erhaltenen Aufhellungseffekte scheinen sich durch vorzügliche Chlorbeständigkeit und sehr gute Lichtechtheit aus.

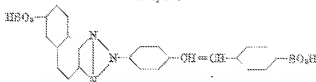
Man erhält ein in Wasser schwerer lösliches Produkt mit gleichfalls wertvollen Eigenschaften, wenn man die Diazosuspension der 4-Amino-2-chlor-äthyl-5"-sulfonsäure mit einer wässrigen Lösung von 14,5 Teilen 2-Amino-naphthalin und 16 Teilen konzentrierter Salzsäure versetzt und die minuscule Reaktion der Kupplung allmählich durch Zugabe einer wässrigen Lösung von 40 Teilen

kristallisiertem Natriumacetat abkühlt und dem erhaltenen o-Aminonaphthol ein überschüssiges zur Triazolverbindung oxydirt. Nach der Reimung erhält man das Natriumsalz der 2-(2"-Chlor-äthyl-4")-(naphthalin-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-5"-sulfonsäure als gelbliches Pulver. Diese Verbindung verleiht sowohl Cellulosefasern als auch linearen Polymerisaten, wie Nylon, sowie Seifapulvern und synthetischen Waschmitteln ein weißeres Aussehen im Tageslicht.

Die in diesem Beispiel genannte 4-Amino-2-chlor-äthyl-5"-sulfonsäure wird auf folgende Weise erhalten:

15,8 Teile 4-Nitrophenylsulfonsäure, 22 Teile 2-Chlorbenzaldehyd-5-sulfonsäure und 6 Teile Pipemilin werden bei einer Temperatur von 150—160° während 4 Stunden kondensiert. Man erhält die 4-Nitro-2-chlor-äthyl-5"-sulfonsäure als gelbliches Pulver, das nach dem Verfahren von Böcham reduziert wird. Die 4-Amino-2-chlor-äthyl-5"-sulfonsäure ist ein blaßgelbliches Pulver.

Beispiel 5



21,5 Teile 4-Amino-äthyl-5"-sulfonsäure werden mit 4,0 Teilen Natriumhydroxyd in Wasser gelöst, 5,9 Teile Natriumnitrit hinzugefügt und bei einer Temperatur von 10—12° indirekt chloriert. Die erhaltene Diazosuspension wird mit einer wässrigen Lösung von 22,8 Teilen 2-Amino-naphthalin-5-sulfonsäure, 4,0 Teilen Natriumhydroxyd und 25 Teilen kristallisiertem Natriumacetat bei einer Temperatur von 13—15° versetzt. Nach beendeter Kupplung wird der Feststoff ausgesiedet, abfiltriert und gewaschen. Hierauf wird der feste o-Aminonaphthol mit 20 Teilen wässrigem konzentriertem Ammoniak in eine 20%ige, wässrige Pyridinlösung heiß gelöst und diese Lösung mit einem Gemisch von

60 Teilen kristallisiertem Kupferacetat in 240 Teilen Wasser und 190 Teilen konz. Ammoniakwasser versetzt und bis zur vollständigen Oxydation des Pyridins auf eine Temperatur von 90—95° gehalten. Anschließend wird das Gemisch durch Zugabe von Kochsalz getrennt, die pyridinische Schicht mehrfach mit ammoniakalischem Kochsalzlösung gewaschen und dann unter Zugabe von 16 Teilen Natriumhydroxyd und 4—8 Teilen Natriumhydroxyd des Pyridins mit Wasserdampf abgetrieben. Das Rottriazol wird zur weiteren Färbung in heißem Äthylenglykollösung gelöst, die heiße Lösung unter Zugabe von Tierkohle heiß filtriert und hierauf in das 4-fache Volumen einer 10%igen

Kochsalzlösung gegossen. Nach Abfiltrieren und Trocknen erhält man das Dinatriumsalz der 2-(3-Styryl-4'')-(naphtho-1'':4,5)-1,2,3-triazol-4'-sulfonsäure als gelbliches, in Wasser gut lösliches Pulver. Das Produkt sei ein wertvolles Anheftungsmittel für Cellulosefasern. Die erhaltenen Aufhellungseffekte zeichnen sich durch eine vorzügliche Ölbeständigkeit und eine sehr gute Lichtbeständigkeit aus.

Vermischt man eine nach obigem Beispiel erhaltene Diazoverbindung der Diazoverbindung von 4-Amino-styryl-4'-sulfonsäure mit einer wässrigen Lösung von 14,5 Teilen 2-Amino-naphthalin und 10 Teilen konzentrierter Salzsäure unter allmählicher Zugabe von 40 Teilen kristallisiertem Natriumacetat, so erhält man nach der Oxidation des α -Aminostyrylrestes das Natriumsalz der 2-(3-Styryl-4'')-(naphtho-1'':4,5)-1,2,3-triazol-4'-sulfonsäure als gelbliches, in Wasser schwer, in Dimethylformamid oder Äthylenglykoldimonomethyläther leicht lösliches Pulver.

Diese Verbindung ist ein wertvolles Aufhellungsmittel für Cellulose- und für lineare Polyamidfaser, wie Nylon. Sie verleiht diesen mehr oder weniger weißen Pulstraten im

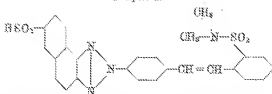
Tageslicht ein weiteres Aussehen. Die damit erzeugten Aufhellungseffekte zeichnen sich durch eine sehr gute Lichtbeständigkeit und eine vorzügliche Ölbeständigkeit aus.

Das in diesem Beispiel verwendete 4-Amino-styryl-4'-sulfonsäure wird auf folgenden Wegen hergestellt:

a) 18,5 Teile 4-Nitro-phenylcarbonsäure, 15,6 Teile 4-Stylobenzaldehyd (erhältlich durch Umsetzung von 4-Chlorbenzaldehyd mit Natriumcyanid bei 180—190°) und 6 Teile Piperidin werden während 4 Stunden bei einer Temperatur von 160—170° kondensiert. Man erhält die 4-Nitrostyryl-4'-sulfonsäure als gelbliches Pulver.

b) 18,5 Teile 4-Nitranilin werden mit 22,8 Teilen 4-Stylobenzsäure nach dem Verfahren von Meerwein unter den in Beispiel 6 beschriebenen Bedingungen zu 4-Nitrostyryl-4'-sulfonsäure umgesetzt. 20,8 Teile 4-Nitrostyryl-4'-sulfonsäure werden nach dem Verfahren von Béchamp in Wasser mit 30 Teilen angelagerten (alkalisch) Kupfersulfats in Gegenwart von 8 Teilen Salzsäure reduziert. Man erhält die 4-Aminostyryl-4'-sulfonsäure als biszettelbares Pulver.

Beispiel III



95,2 Teile 4-Amino-styryl-4'-sulfonsäure-dimethylamid worden in 100 Teilen Essigsäure mit 26 Teilen konzentrierter Salzsäure gelöst. 80 Teile Eis zugeben und mit einer wässrigen Lösung von 6,9 Teilen Natriumnitrit bei einer Temperatur von 10—15° diazotiert. Die erhaltene Diazoverbindung wird hierauf mit einer wässrigen Lösung von 23,3 Teilen 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure, 4,0 Teilen Natriumhydroxyd und 25 Teilen kristallisiertem Natriumacetat bei einer Temperatur von 12—15° versetzt. Nach besonderer Kuppelung wird der α -Aminostyrylrest in hellem Pyri-

din gelöst und dann mit einer Mischung von 60 Teilen kristallisiertem Kupfersulfat in 240 Teilen Wasser und 120 Teilen konzentriertem Ammoniak bei einer Temperatur von 60—65° zur Triazolverbindung oxidiert. Das Reaktionsprodukt wird weiter wie in Beispiel 2 beschriebener aufgearbeitet und gereinigt. Man erhält das Natriumsalz der 2-(3-Styryl-4'')-(naphtho-1'':4,5)-1,2,3-triazol-4'-sulfonsäure-dimethylamid-6'-sulfonsäure als gelbliches Pulver. Das in Wasser schwer, in Dimethylformamid oder Äthylenglykoldimonomethyläther leicht lösliche Produkt ist ein seinen verfügbaren wässrigen

Lösungen auf Cellulosefasern und auf lineare Polymerfasern und verleiht diesen Substraten ein weißes Aussehen im Tageslicht. Die erhaltenen Aufhellungseffekte verbleiben sich durch gute Lichtechtheit sowie durch vorzügliche Öl-reinheit aus.

Ein ähnliches, am Färbenden von Cellulosefasern geeignetes Produkt wird erhalten, wenn in obigem Beispiel die 2-Amino-naphthalin-5,7-disulfonsäure durch 30,3 Teile 2-Amino-naphthalin-5,7-disulfonsäure ersetzt wird. Das erhaltene Dinatriumsalz der 2-(3-Allyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-sulfonsäure-cyclohexylamid-5'-sulfonsäure stellt ein in Wasser gut lösliches, gelbliches Pulver dar. Seine verdünnten, wässrigen Lösungen sind praktisch farblos.

Das 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure-dimethylamid kann im obigen Beispiel auch durch 35,6 Teile 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure-cyclohexylamid ersetzt werden. Durch Umsetzung der Diazoverbindung mit 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure und Oxydation des o-Aminosulfonstoffs zur Triazolverbindung wird das Dinatriumsalz der 2-(3-Allyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-sulfonsäure-cyclohexylamid-5'-sulfonsäure als gelbliches, in Wasser schwer, in Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidom leicht lösliches Pulver erhalten. Das Produkt ist ein vorzügliches Aufhellungsmittel für Fasern aus linearen Polymeren, wie Nylon oder Pecton.

Das Produkt mit ähnlichen Eigenschaften wird erhalten, wenn die 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure durch 30,3 Teile 2-Amino-naphthalin-5,7-disulfonsäure ersetzt wird. Das Dinatriumsalz der 2-(3-Allyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-sulfonsäure-cyclohexylamid-6,7-disulfonsäure stellt ein gelbliches, in Wasser wenig lösliches Pulver dar.

Das im obigen Beispiel verwendete 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure-dimethylamid wird auf folgende Weise dargestellt: 52,1 Teile des Natriumsalzes der in Beispiel 7 beschriebenen 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäure werden in ein Gemisch von 200 Teilen Phosphoroxycchlorid und 40 Teilen Phosphoroxycchlorid eingetragen und während 4 Stunden bei einer Temperatur von 140—150° verührt. Durch Rühren des Reaktionsgemisches in Eis und Wasser bei einer Temperatur von unter 5° werden die Phosphorsäureabkömmlinge zersetzt. Das ausgeschiedene 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäurechlorid wird abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und im Vakuum bei einer Temperatur von 35—38° getrocknet.

82,4 Teile 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäurechlorid werden bei einer Temperatur von 0 bis 5° in 100 Teile einer etwa 25%igen wässrigen Dimethylaminlösung eingetragen. Dann wird einige Stunden bei 0—5° und anschließend 1 Stunde bei 40—50° verührt. Nach dem Erkalten wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit kaltem Wasser gut gewaschen. Dann wird das erhaltene Produkt nach dem Verfahren von Béchamp mit 99 Teilen Salzsäure in einem Gemisch von Äthylenglykollacetat-methyläther und Wasser reduziert. Man erhält das 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure-dimethylamid als schwach gelbliches Pulver. Es zeigt aus Benzol unkrystalline, den Schmelzpunkt 121—123°.

Setzt man das Dimethylamin durch ein Gemisch von 100 Teilen Wasser und 25 Teilen Cyclohexylamin und reduziert das so erhaltene 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäure-cyclohexylamid, so erhält man das 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure-cyclohexylamid als hellgelbliches Pulver. Das Produkt zeigt aus Benzol unkrystalline, den Schmelzpunkt 138—141°.

Beispiel 11



Man karamellisiert 27,5 Teile 4-Amino-stilben-2'-methylsulfon wie im Beispiel 10 für das 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure-dimethylamid beschrieben. Durch Kupplung der Diazosulfonbildung mit 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure und Oxidation des o-Aminonaphthalinrestes unter gleichen Bedingungen wie im Beispiel 10 zur Triazoverbindung wird das Natriumsalz der 2-(Stilblyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5'-1,2,3,4-tetrasubstanz)-4''-methylsulfon-6-sulfonsäure als gelbliches Pulver erhalten. Das in Wasser schwer lösliche Produkt ist ein ausgezeichnetes Mittel zum Anfärben von Cellulosefasern. Es kann weiter zum Anfärben von Kunstseidenpolymeren, wie Nylon usw., verwendet werden.

Das Produkt vom ähnlichen Eigenschaften wird erhalten, wenn man anstelle des 4-Amino-stilben-2'-methylsulfons 27,5 Teile 4-Amino-stilben-2'-methylsulfon verwendet. Das Natriumsalz der 2-(Stilblyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5'-1,2,3,4-triazol-2'')-methylsulfon-6-sulfonsäure stellt ein gelbliches, in Wasser schwer lösliches Pulver dar.

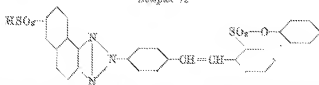
a) Das 4-Amino-stilben-2'-methylsulfon wird wie folgt erhalten: 12,4 Teile 4-Stilblyl-sulfuryl-benzaldehyd werden mit 12,2 Teilen 4-Nitro-phenylsulfonsäure und 2 Teilen Piperidin während 4 Stunden bei einer Temperatur von 150.—180° kondensiert. Man erhält das 4-Nitro-stilben-2'-methylsulfon als gelbes Pulver. Am langsam umkristallisiert zeigt es den Schmelzpunkt 235.—247°. 30,3 Teile dieses

4-Nitro-stilben-2'-methylsulfons werden nach dem Verfahren von Béchamp in einem Gemisch von Äthylenglykoldimonomethyläther und Wasser reduziert. Das 4-Amino-stilben-2'-methylsulfon stellt ein gelbliches Pulver dar.

b) Das 4-Amino-stilben-2'-methylsulfon wird auf folgende Weise hergestellt:

32,4 Teile 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäureethylester werden in eine Lösung von 22 Teilen Natriumsulfid und 5 Teilen Natriumhydroxyd in 500 Teilen Wasser bei einer Temperatur von 20.—40° in das Natriumsalz der 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäure übergeführt. Das Natriumsalz oxidiert wird im Vakuum einiger Stunden darauf umgesetzt, daß der Reaktionsgemisch immer eine schwach phenolphthaleinische Reaktion aufweist. Hiermit werden 31,3 Teile 4-Nitro-stilben-2'-sulfonsäures Natrium in 200 g Teilen Xylol mit 20 Teilen Dimethylacetat und 20 Teilen Magnesiumoxyd während 4—6 Stunden unter Rührfluß verflücht. Das erhaltene 4-Nitro-stilben-2'-methylsulfon stellt ein gelbes Pulver dar, welches aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 147.—149° zeigt. Werden 50,3 Teile dieses 4-Nitro-stilben-2'-methylsulfons nach dem Verfahren von Béchamp mit 30 Teilen angesäuerten (Nileisen)spänen in einem Gemisch von Äthylenglykoldimonomethyläther und Wasser reduziert, so erhält man das 4-Amino-stilben-2'-methylsulfon als gelbes Pulver, das aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 147.—149° zeigt.

Beispiel 12



Man karamellisiert 95,1 Teile 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure-phenylester, kupplert mit 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure und oxidiert der erhaltenen o-Aminonaphthalinrest zur Triazoverbindung unter den im Beispiel 10 angegebenen Bedingungen. Man erhält so das Natriumsalz der 2-(Stilblyl-4'')-(naphtho-1',2':4,5'-1,2,3,4-

triazol-2'')-sulfonsäure-phenylester-6-sulfonsäure als gelblichgelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Das Produkt ist ein wertvolles Aufhellungs- und Färbemittel für Kunstseidenpolymeren wie Nylon.

Der 4-Amino-stilben-2'-sulfonsäure-phenylester wird wie folgt erhalten:

4,0 Teilen Natriumhydroxyd und 35 Teilen kristallisiertem Natriumacetat vorzuzugelt wird. Durch Oxidation des o-Amino-anisarschiffes in wässriger Lösung mit einem Gemisch von 160 Teilen kristallisiertem Kupferessig in 240 Teilen Wasser und 150 Teilen konzentriertem Ammoniak in wässriger Lösung, erhält man nach der Aufarbeitung und Reinigung des Di-natrium-salze der 2-(Stilbpyl-4'')-(naphtho-1,2'-4,5)-1,2,3-triazol-2''-(p-methyl-phenyl)-disulfonimid-6-sulfonsäure als ein gelbliches Pulver.

Kristall man das 4-Amino-stilben-2-(p-methyl-phenyl)-disulfonimid durch 41,1 Teile 4-Amino-stilben-2-phenyldisulfonimid bzw. durch 44,8 Teile 4-Amino-stilben-2-(p-chlor-phenyl)-disulfonimid und setzt das so erhaltene Diazosuspension mit einer wässrigen Lösung von 14,5 Teilen 2-Amino-naphthalin und 10 Teilen konzentrierter Salzsäure in schwach mineralischem Bereich um, so erhält man nach der Oxidation des o-Amino-anisarschiffes der 2-(Stilbpyl-4'')-(naphtho-1,2'-4,5)-1,2,3-triazol-2''-phenyldisulfonimid bzw. des 2''-(p-chlor-phenyl)-disulfonimid. Diese Verbindungen stellen als Natriumsalze gelbliche, in Wasser schwer lösliche Pulver dar. Sie sind sehr wertvolle Aufhellungsmittel für Kresce Polymulfasern, wie Nylon oder Perlon. Ähnlich wirksame Produkte werden erhalten, wenn das 4-Amino-stilben-2-(p-methyl-phenyl)-disulfonimid durch 55,2 Teile 4-Amino-stilben-2-methylsulfonimid oder durch 59,3 Teile 4-Amino-stilben-2-benzoylsulfonimid ersetzt wird. Das so erhaltene 2-(Stilbpyl-4'')-(naphtho-1,2'-4,5)-1,2,3-triazol-2''-methylsulfonimid bzw. das 2-(Stilbpyl-4'')-(naphtho-1,2'-4,5)-1,2,3-triazol-2''-benzoylsulfonimid stellen gelbliche, in Wasser schwer lösliche, gelbliche Verbindungen dar. In Wasser leichter lösliche Verbindungen werden erhalten, wenn die Diazosuspensionen des 4-Amino-stilben-2-phenyldisulfonimide bzw. des 2-(p-chlor-phenyl)-disulfonimide oder des 2-methylsulfonimide oder des 2-benzoylsulfonimide in wässriger Lösung von 22,3 Teilen 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure, 4,0 Teilen Natriumhydroxyd und 35 Teilen kristallisiertem Natriumacetat umgesetzt werden.

Durch Oxidation der o-Amino-anisarschiffes werden die Diazosuspensionen der 2-(Stilbpyl-4'')-(naphtho-1,2'-4,5)-1,2,3-triazol-2''-phenyldisulfonimid-6-sulfonsäure bzw. der 2''-(p-chlor-phenyl)-disulfonimid-6-sulfonsäure bzw. der 2''-methylsulfonimid-6-sulfonsäure bzw. der 2''-benzoylsulfonimid-6-sulfonsäure als gelbliche Pulver erhalten.

Die im obigen Beispiel verwendeten Aminosulfonverbindungen werden auf folgendem Wege erhalten:

32,4 Teile 4-Nitro-stilben-2-sulfonsäurechlorid werden unter Rückführung in 160 Teile einer wässrigen, 5%igen Ammoniaklösung eingeworfen, einige Stunden mit bei einer Temperatur von 0-5° und dann während 1 Stunde bei 60-65° verrührt. Nach dem Erhitzen wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und anschließend getrocknet. Das 4-Nitro-stilben-2-sulfonamid stellt ein gelbes Pulver dar.

36,5 Teile dieses 4-Nitro-stilben-2-sulfonamids werden in einem Gemisch von Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser mit 21 Teilen p-Toluolsulfonchlorid und 3-10 Teilen Natriumhydroxyd bei einer Temperatur von 70 bis 80° verrührt. Das so erhaltene 4-Nitro-stilben-2-(p-methyl-phenyl)-disulfonimid wird nach dem Verfahren von Böschamp mit 30 Teilen Guckeessigsäure in einem Gemisch von Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser zu 4-Amino-stilben-2-(p-methyl-phenyl)-disulfonimid reduziert. Das Produkt stellt nach dem Trocknen ein gelbliches Pulver dar.

Die weiter genannten Verbindungen werden erhalten, indem das p-Toluolsulfonchlorid durch 18 Teile Benzoylsulfonchlorid oder 23 Teile 4-Chlor-benzoylsulfonchlorid oder 12 Teile Methylsulfonchlorid ersetzt wird. Zur Herstellung des 4-Nitro-stilben-2-benzoylsulfonimide wird das 4-Nitro-stilben-2-sulfonimid mit Benzoylsulfonchlorid in Pyridin umgesetzt und die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert.

Die in den Beispielen 1 und 10 erwähnten Verbindungen können wie folgt verwendet werden:

a) Weiße Baumwollpopelins wird mit 0,04 % bezogen auf das Gewebegewicht) des

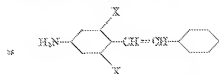
nach Beispiel 1 erhaltenen 3-Hydroxyphthalazinon in Gegenwart von 5% Glaubersalz (bezogen auf das Rohgewicht) 15 Minuten lang bei 40° in einem Bad von Fließwasserhaltig bis 1:50 behandelt. Nach dem Spülen und Trocknen besitzt der behandelte Stoff ein bedeutend weißeres Aussehen als vor der Behandlung.

b) 1 Teil Wollfäule, wie z. B. Kissenwusch, leichtlicher nat., wird in 10 Teilen einer Waschlauge, welche 2 g Kernseife, 2 g Soda und 4,906 g des nach Beispiel 1 erhaltenen 3-Hydroxyphthalazinons im Liter enthält, in üblicher Weise bei 60–100° gewaschen, gespült und getrocknet. Man erhält ein blendend weiße Wäsche, welche keinen unangenehmen Beisatz aufweist.

c) 10 Teile schwach gelblicher Nylonstoff werden in einem Fließbad von Fließwasser im Verhältnis 1:60, das 0,5% Teile des Aufhellungsmittels gemäß Beispiel 10 und 1 Teil Kochsalz enthält, während 80 Minuten bei 85–90° gefärbt. Man spült mit kaltem Wasser und trocknet an der Luft. Der so behandelte Stoff zeigt im Tageslicht ein viel weißeres Aussehen als der unbehandelte.

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung neuer fluorisierender Monotriazolverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine diamantierte 4-Aminostilbenverbindung der Formel



wobei in den Stellungen X von Sulfoncarboxygruppen frei ist, aber in mindestens einem der Benzolkerne einen Substituenten enthält, mit einem in Nachbarschaft zur Aminogruppe kuppelnden, gegebenenfalls methylierten Anilinophthalin zum o-Aminocarbstoff verknüpft und dieses zur entsprechenden 1,2,2-Triazolverbindung oxydiert, wobei man die Komponenten so wählt, daß die aromatischen Reste keine farberzeugenden und farberzeugenden Substituenten, zusammen jedoch eine

bei vier oder flüchtigeren, unter Substituenten wasserlösliche färbende Gruppe enthalten.

UNTERSUCHUNGEN

1. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in 2-Stellung eine Cyangruppe enthält.

2. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in 2-Stellung eine Carboxygruppe enthält.

3. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in 2-Stellung einen elektrophilen Substituenten enthält.

4. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in 4-Stellung einen elektrophilen Substituenten enthält.

5. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in 2-Stellung und in 4-Stellung einen elektrophilen Substituenten enthält.

6. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in 2-Stellung einen nicht substituierbaren Substituenten und in 2-Stellung einen elektrophilen Substituenten enthält.

7. Verfahren gemäß Patentanspruch und Unteranspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in 2-Stellung eine Sulfoncarboxygruppe enthält.

8. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in 2-Stellung einen in Wasser nicht auflösenden Sulfonphthalsubstituenten (R₁, R₂) enthält, worin R₁ das Rest einer Stickstoffbase bedeutet.

9. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß eine 4-Aminostilbenverbindung verwendet wird, welche in

2-Stellung einen in Wasser nicht sauer disso-
zierenden Substituenten $\text{SO}_2\text{---R}$ enthält,
wobei R das Rest einer aromatischen Hy-
droxyverbindung bedeutet.

10. Verfahren gemäß Patentanspruch, da-
durch gekennzeichnet, daß eine 4-Amino-
stilbenverbindung verwendet wird, welche in
2-Stellung einen in Wasser nicht sauer disso-
zierenden Sulfonylsubstituenten $\text{SO}_2\text{---R}$ ent-
hält, wobei R einen Alkylrest bedeutet.

11. Verfahren gemäß Patentanspruch, da-
durch gekennzeichnet, daß eine 4-Amino-
stilbenverbindung verwendet wird, welche in
2-Stellung einen in Wasser nicht sauer disso-
zierenden Sulfonylsubstituenten $\text{SO}_2\text{---R}$ ent-

hält, wobei R einen aromatischen Rest be-
deutet.

12. Verfahren gemäß Patentanspruch, da-
durch gekennzeichnet, daß eine 4-Amino-
stilbenverbindung verwendet wird, welche in 2-
Stellung ein Halogenatom enthält.

13. Verfahren gemäß Patentanspruch, da-
durch gekennzeichnet, daß eine 4-Amino-
stilbenverbindung verwendet wird, welche in
2-Stellung einen aliphatischen Rest enthält, u.

14. Verfahren gemäß Patentanspruch, da-
durch gekennzeichnet, daß eine 4-Amino-
stilbenverbindung verwendet wird, welche in
2-Stellung einen aromatischen Rest enthält.

J. R. Geigy AG.